

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2003-081694

(43) Date of publication of application : 19. 03. 2003

(51) Int. CI.

C30B 29/32  
C23C 14/34  
H01L 21/316  
H01L 27/105  
H01L 41/08  
H01L 41/18  
H01L 41/187

(21) Application number : 2001-268803

(71) Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED  
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY  
STANLEY ELECTRIC CO LTD

(22) Date of filing : 05. 09. 2001

(72) Inventor : IIJIMA TAKASHI  
YASUDA YOSHIAKI  
AKAMATSU MASAHIRO  
TANI MASANAO

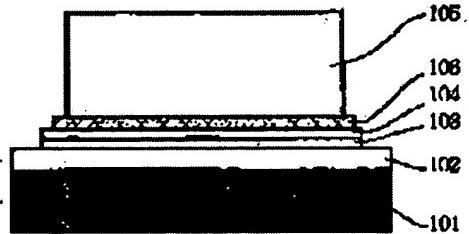
## (54) THIN FERROELECTRIC FILM AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thin ferroelectric films which is capable of controlling preferential crystal orientation even with relatively thick films of  $\geq 1 \mu\text{m}$  in film thickness with a simple process.

**SOLUTION:** The thin ferroelectric films having uniaxial preferential orientability are manufactured by forming  $\geq 2$  kinds of the thin ferroelectric films having a plurality of kinds of the preferential orientability on a polycrystalline Pt film formed on a substrate of any among a single crystal, polycrystals, or amorphous material by using a chemical solution deposition process and an arc discharge reactive ion plating process. At this time, the substrate formed by disposing an SiO<sub>2</sub> layer 102 on an Si substrate 101 and forming a Ti electrode layer 103 and a Pt electrode layer 104 thereon is used as a ground surface substrate and a ferroelectric seed layer 106 and a thin ferroelectric film layer 105 are successively formed on this substrate.

本発明による誘導電体薄膜の構造



101 : Si基板  
102 : SiO<sub>2</sub>層  
103 : Ti電極層  
104 : Pt電極層  
105 : 誘導電体薄膜層  
106 : 誘導電体シード層

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-81694

(P2003-81694A)

(43)公開日 平成15年3月19日(2003.3.19)

(51)Int.Cl.  
C 30 B 29/32  
C 23 C 14/34  
H 01 L 21/316

識別記号

F I  
C 30 B 29/32  
C 23 C 14/34  
H 01 L 21/316

テマコード(参考)  
A 4 G 0 7 7  
N 4 K 0 2 9  
B 5 P 0 5 8  
G 5 F 0 8 3  
M

審査請求 未請求 請求項の数18 O.L (全 10 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2001-268803(P2001-268803)

(22)出願日 平成13年9月5日(2001.9.5)

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年3月28日  
(社)応用物理学会発行の「2001年(平成13年)春季  
第48回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 第2分  
冊」に発表

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71)出願人 000002303

スタンレー電気株式会社  
東京都目黒区中目黒2丁目9番13号

(72)発明者 飯島 高志

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
人 産業技術総合研究所つくばセンター内

(74)代理人 100066061

弁理士 丹羽 宏之 (外1名)

最終頁に統く

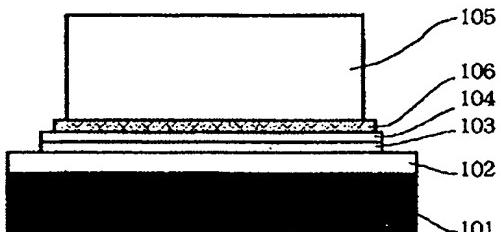
(54)【発明の名称】 強誘電体薄膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 簡便なプロセスで、膜厚が $1 \mu m$ 以上の比較的厚い膜でも優先的な結晶配向を制御可能な強誘電体薄膜を得られるようにする。

【解決手段】 化学溶液堆積法とアーク放電反応性イオンプレーティング法を用いて、単結晶、多結晶、非晶質の何れかの基体上に形成された多結晶のPt膜上に、2種類以上の複数種の優先的な結晶配向性の強誘電体酸化物薄膜を形成し、1軸優先配向性の強誘電体薄膜を作製する。その際、Si基板101上にSiO<sub>2</sub>層102を設け、その上にTi電極層103、Pt電極層104を形成したものを下地基板とし、この基板上に、強誘電体シード層106と強誘電体薄膜層105を順次形成する。

本発明に係る強誘電体薄膜の構造



101 : Si基板  
102 : SiO<sub>2</sub>層  
103 : Ti電極層  
104 : Pt電極層  
105 : 強誘電体薄膜層  
106 : 強誘電体シード層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に形成されたPt膜上に、複数種の優先的な結晶配向性の強誘電体酸化物膜を形成したことを特徴とする1軸優先配向性の強誘電体薄膜。

【請求項2】 基体は単結晶、多結晶、非晶質の何れかの材料からなり、この基体上に多結晶のPt膜を形成したことを特徴とする請求項1記載の強誘電体薄膜。

【請求項3】 強誘電体酸化物膜は、Pt膜上に化学溶液堆積法によりシード層を形成し、その後アーク放電反応性イオンプレーティング法により主薄膜を形成してなることを特徴とする請求項1または2記載の強誘電体薄膜。

【請求項4】 シード層と主薄膜の組成は同一であることを特徴とする請求項3記載の強誘電体薄膜。

【請求項5】 400～450℃の範囲の仮焼温度で(100)に優先配向させ、450～510℃の範囲の仮焼温度で(111)に優先配向させたことを特徴とする請求項3または4記載の強誘電体薄膜。

【請求項6】 強誘電体は $ABO_3$ で表される強誘電体化合物であることを特徴とする請求項4記載の強誘電体薄膜。

【請求項7】 強誘電体化合物は鉛系強誘電体酸化物であることを特徴とする請求項6記載の強誘電体薄膜。

【請求項8】 強誘電体化合物はPT、PZT、PLZTの何れかの鉛系強誘電体酸化物であることを特徴とする請求項7記載の強誘電体薄膜。

【請求項9】 膜厚を1μm以上に形成したことを特徴とする請求項1ないし8何れか記載の強誘電体薄膜。

【請求項10】 基体上にPt膜を形成し、このPt膜上に、複数種の優先的な結晶配向性の強誘電体酸化物膜を形成するようにしたことを特徴とする1軸優先配向性の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項11】 単結晶、多結晶、非晶質の何れかの材料からなる基体上に多結晶のPt膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項10記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項12】 Pt膜上に化学溶液堆積法によりシード層を形成し、その後アーク放電反応性イオンプレーティング法により主薄膜を形成して強誘電体酸化物膜を作製するようにしたことを特徴とする請求項10または11記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項13】 シード層と主薄膜の組成を同一にしたことを特徴とする請求項12記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項14】 400～450℃の範囲の仮焼温度で(100)に優先配向させ、450～510℃の範囲の仮焼温度で(111)に優先配向させるようにしたことを特徴とする請求項12または13記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項15】 強誘電体は $ABO_3$ で表される強誘電

体化合物にしたことを特徴とする請求項13記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項16】 強誘電体化合物は鉛系強誘電体酸化物にしたことを特徴とする請求項15記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項17】 強誘電体化合物はPT、PZT、PLZTの何れかの鉛系強誘電体酸化物にしたことを特徴とする請求項16記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項18】 膜厚を1μm以上に形成するようにしたことを特徴とする請求項10ないし17何れか記載の強誘電体薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に優先的な結晶配向を制御可能な強誘電体薄膜及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ペロブスカイト型酸化物に代表される強誘電体化合物の薄膜作製法として、ゾル・ゲル法、蒸着法、スパッタ法、CVD法などの各種成膜法が報告されている。特に近年、本発明者が開発したアーク放電反応性イオンプレーティング法は、比較的低い成膜温度においても高速に強誘電体薄膜を形成できるという優れた方法である。

【0003】この方法は、図1に示すように、プラズマガス3で真空容器1内に発生させた高密度酸素プラズマ中で原料金属を加熱蒸発させ、真空容器1内あるいは基体8上において各金属蒸気と酸素とが反応することにより、強誘電体酸化物を形成するものである。

【0004】通常、この種の成膜には熱酸化膜付きのSi基板( $SiO_2/Si$ )上にPt/Ti下部電極層をスパッタ蒸着したものが下地基板として使用される。そして、その上に強誘電体薄膜を成膜することにより、図13に示す薄膜構造の試料が得られる。このようにして形成された強誘電体薄膜の結晶構造は、下地であるPt/Ti層の結晶構造に大きく依存する。

【0005】図13中、101はSi基板、102は $SiO_2$ 基板、103はTi電極層、104はPt電極層、105は強誘電体薄膜層を示している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のような強誘電体薄膜にあっては、通常Pt層は(111)面に優先配向した多結晶薄膜層であることが多く、その上に成長させた強誘電体薄膜層は、全く優先配向のない膜か、成膜プロセスの工夫によってPt層と同じ(111)優先配向した薄膜にしかならない。

【0007】このため、種々の強誘電体・圧電体デバイスで要求される(001)/(100)優先配向膜の作製が困難であり、(111)優先配向した強誘電体薄膜を作製する場合でも、成膜時の基板温度を通常のプロセ

よりも5.0℃～100℃高くしたり、成膜速度を無配向膜の半分以下に低下させる必要があった。

【0008】このように、従来では多結晶Pt層上に優先配向した強誘電体薄膜層を形成するのは困難であり、手間のかかる作業であった。そのため、上記の優先配向を得るには、熱酸化膜の無いSi基板上にヘテロエピタキシャル成長可能な各種バッファ層(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiN等)をまず成長させ、その上にPt層を更にヘテロエピタキシャル成長させる必要があった。このプロセスは通常の多結晶Pt層の形成温度(～200℃)に比べて著しく高温(650℃以上)を必要とし、また各層の成長速度も多結晶膜に比べて遅く(<1μm/h)、このため、従来ヘテロエピタキシャルプロセスを適用できるデバイスは、薄膜の膜厚が200nm以下でも大丈夫な強誘電体RAM(FRAM(登録商標))に限られていた。

【0009】また、圧電デバイスのように1μm以上の膜厚がないと変位量や発生力が十分得られないデバイス用の薄膜に対して、その結晶配向性を制御することは極めて困難であった。特に、多結晶Pt層の優先配向軸(111)と異なる(001)あるいは(100)優先配向の強誘電体薄膜を得ることは難しかった。

【0010】その解決策として、(001)あるいは(100)配向し易いシード層を強誘電体成膜の下地として予め成膜することにより、(001)/(100)優先配向膜を形成する方法が数多く報告されている。最も有名な例としては、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)に対するチタン酸鉛(PT)が知られている。

【0011】しかし、この場合、目的の強誘電体であるPZTに比べてシード層であるPTの誘電率及び強誘電特性が低く、薄膜全体としての強誘電特性はPZT単独の膜よりも低化してしまうという問題点があった。また、膜厚が1μm以上の厚い膜においては、薄膜の堆積が進むにつれて下地のシード層の効果が薄れ、優先配向性が低下する傾向にあった。更に、圧電用途においては、シード層と主薄膜層との界面で機械的に破壊しやすいという問題点があった。

【0012】このように、従来法においては、ヘテロエピタキシャル膜を用いる方法及び優先配向シード層を用いる方法の何れにおいても、強誘電体酸化物薄膜の膜厚が1μmを超えるような厚い膜に対する結晶配向制御は極めて困難であった。

【0013】本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされたもので、膜厚が1μm以上の比較的厚い膜でも優先的な結晶配向を制御可能な強誘電体薄膜及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明に係る強誘電体薄膜及びその製造方法は、次のように構成したものである。

【0015】(1)強誘電体薄膜において、基体上に形成されたPt膜上に、複数種の優先的な結晶配向性の強誘電体酸化物膜を形成した。

【0016】(2)上記(1)において、基体は単結晶、多結晶、非晶質の何れかの材料からなり、この基体上に多結晶のPt膜を形成した。

【0017】(3)上記(1)または(2)において、強誘電体酸化物膜は、Pt膜上に化学溶液堆積法によりシード層を形成し、その後アーク放電反応性イオンプレーティング法により主薄膜を形成するようにした。

【0018】(4)上記(3)において、シード層と主薄膜の組成は同一にした。

【0019】(5)上記(3)または(4)において、400～450℃の範囲の仮焼温度で(100)に優先配向させ、450～510℃の範囲の仮焼温度で(111)に優先配向させた。

【0020】(6)上記(4)において、強誘電体はABO<sub>3</sub>で表される強誘電体化合物にした。

【0021】(7)上記(6)において、強誘電体化合物は鉛系強誘電体酸化物にした。

【0022】(8)上記(7)において、強誘電体化合物はPT、PZT、PLZTの何れかの鉛系強誘電体酸化物にした。

【0023】(9)上記(1)ないし(8)何れかにおいて、膜厚を1μm以上に形成した。

【0024】(10)強誘電体薄膜の製造方法において、基体上にPt膜を形成し、このPt膜上に、複数種の優先的な結晶配向性の強誘電体酸化物膜を形成するようにした。

【0025】(11)上記(10)において、単結晶、多結晶、非晶質の何れかの材料からなる基体上に多結晶のPt膜を形成するようにした。

【0026】(12)上記(10)または(11)において、Pt膜上に化学溶液堆積法によりシード層を形成し、その後アーク放電反応性イオンプレーティング法により主薄膜を形成して強誘電体酸化物膜を作製するようにした。

【0027】(13)上記(12)において、シード層と主薄膜の組成を同一にした。

【0028】(14)上記(12)または(13)において、400～450℃の範囲の仮焼温度で(100)に優先配向させ、450～510℃の範囲の仮焼温度で(111)に優先配向させるようにした。

【0029】(15)上記(13)において、強誘電体はABO<sub>3</sub>で表される強誘電体化合物にした。

【0030】(16)上記(15)において、強誘電体化合物は鉛系強誘電体酸化物にした。

【0031】(17)上記(16)において、強誘電体化合物はPT、PZT、PLZTの何れかの鉛系強誘電体酸化物にした。

5

【0032】(18) 上記(10)ないし(17)何れかにおいて、膜厚を $1\mu\text{m}$ 以上に形成するようにした。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明に係る強誘電体薄膜及びその製造方法は、化学溶液堆積法 (Chemical Solution Deposition; CSD法) とアーケ放電反応性イオンプレーティング法を用いたものであり、単結晶、多結晶、非晶質の何れかの基体上に形成された多結晶のPt膜上に、2種類以上の複数種の優先的な結晶配向性の強誘電体酸化物薄膜を形成した1軸優先配向性の強誘電体薄膜及びその製造方法である。

【0034】上記科学溶液堆積法 (CSD法) は、強誘電体酸化物の前駆体溶液を基体上に塗布した後に酸素雰囲気中に急速加熱することにより、溶媒除去と結晶化を行い、最終的に $100\text{nm}$ 程度の強誘電体薄膜を形成する方法として広く知られている。

【0035】本発明者は、Pt(111)電極基板上にCSD法によって強誘電体薄膜を形成させる際に、上記の急速加熱の熱処理温度を厳密に制御することにより、同薄膜の優先的な結晶配向を制御できることをすでに報告している(「PZT系強誘電体薄膜の形成方法」特許公報第2995290号(平成11年10月29日登録))。例えば、PZT( $Zr/Ti = 53/47$ )薄膜の場合、 $450^\circ\text{C}$ の熱処理で(100)優先配向が、 $510^\circ\text{C}$ の熱処理で(111)優先配向の膜が得られている。この方法を用いれば、多結晶のPt(111)優先配向膜においても、強誘電体薄膜の結晶配向制御が可能になる。

【0036】本発明では、図2に示すように、上述のCSD法にて(100)もしくは(111)面に優先配向した強誘電体薄膜をまず成膜して、同膜をシード層にし、その上にアーケ放電反応性イオンプレーティング法による強誘電体薄膜の高速成膜を行うことにより、膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上の比較的厚い膜(以後「厚膜」と呼ぶ)でも優先的な結晶配向を制御することが可能になっている。

【0037】しかも、シード層と厚膜の組成を同一にすることができるので、厚膜構造全体としての比誘電率や強誘電特性を損なうことがない。むしろ、シード層があることにより、イオンプレーティング法で堆積させた厚膜の構造が緻密化し、結晶配向性の制御と相まって、誘電特性や強誘電特性(P-Eヒステリシス)が向上する。更に、同一組成であるためにシード層と厚膜との界面が原子レベルでほぼシームレスに接合し、機械的な強度にも非常に優れている。

【0038】また、本発明においては、シード層形成と厚膜形成とを一貫して行う必要がない。大気中で形成されたシード層を用いても、アーケ放電による高密度プラズマによってシード層表面が清浄化・活性化され、上述のシームレスな厚膜成長を行いながら、シード層の優先

6

配向も保持される。これは、MBE、スパッタリング、CVD法による配向制御の際に厳密な雰囲気制御が必要なことと好対照である。

【0039】以上のように、本発明では、①CSD法による優先配向シード層形成、②アーケ放電反応性イオンプレーティング法による厚膜形成という簡便なプロセスで、強誘電体厚膜の結晶配向性を(100)もしくは(111)の二つの優先配向に制御できるものである。この結果得られる優先配向した強誘電体厚膜は、従来のランダム配向の厚膜に比べて、優れた強誘電性並びに圧電性を有する。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0041】図1は実施例で使用する前述の反応性アーケ放電イオンプレーティング装置の構成を模式的に示す図である。同図において、1は真空容器(真空槽)、2はその真空容器1内に導入されるキャリアガス、3は圧力勾配型アーケ放電プラズマガン(URガン)、4はプラズマガン中間電極、5はプラズマガン陽極、6はプラズマ制御用磁場発生源、7は蒸発源、8は基体、9は基板加熱用ヒーター、10は反応ガス11のガス導入管、12はシャッターである。

【0042】また、図2は実施例で製造された強誘電体薄膜の構造を示す断面図であり、101はSi基板、102は $\text{SiO}_2$ 層、103はTi電極層、104はPt電極層、105は強誘電体薄膜層、106は強誘電体シード層である。

【0043】図3は上記の化学溶液堆積法によるシード層形成プロセスを示す流れ図である。同図中、S1はスピニコーティング(Spin coating)処理工程( $3000\text{rpm}, 40\text{s}$ )、S2は乾燥(Drying)処理工程(R.T. or  $120^\circ\text{C}$ )、S3は熱分解(Pyrolysis)処理工程( $400 - 520^\circ\text{C}, 3 - 5\text{min}$ )、S4は焼成(Firing)処理工程(RTA  $30^\circ\text{C}/\text{s}, 650 - 700^\circ\text{C}, 1\text{min}$ )であり、これらの処理工程が繰り返される。

【0044】《実施例1》図3に示すCSDプロセスによって、強誘電体多元系酸化物のシード層形成を行った。基体としては、 $500 - 1000\text{nm}$ の熱酸化膜付のSi基板(厚み： $300 - 550\mu\text{m}$ )上に、DCマグネットロンスパッタリングによってTi( $50\text{nm}$ )及びPt( $200\text{nm}$ )を順次蒸着したもの( $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ )を用いた。そして、シード層材料として、3元系複合酸化物強誘電体PZT [ $\text{Pb}(\text{Zr}_{x}\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ] の薄膜(膜厚： $100\text{nm}$ )作製を行った。

【0045】本実施例では、膜組成として $X = 63$ ( $\text{Zr}/\text{Ti} = 53/47$ )のものを形成した。CSD原料としてPb, Zr, Tiの金属アルコキシド溶液を攪拌

・混合したものをスピンドルコートによって基体上に塗布した後、450°Cで仮焼して膜中の溶媒を除去した。その後、酸素気流中で700°C、10minの急速加熱アニール処理によってPZTの結晶化を促進し、最終的に膜厚が100nmのPZTシード層を得た。X線回折によつて同シード層の結晶構造解析を行つたところ、(100)面が優先配向したペロブスカイト型PZTであることがわかつた。

【0046】図4は上記(100)優先配向したPZTシード層(膜厚:100nm)のX線回折パターンを示す図である。

【0047】上記のPZTシード層上に、図1に示すアーク放電反応性イオンプレーティング装置によつて、同一組成のPZT厚膜の形成を行つた。蒸発源7の材料として、Pb, Zr, Tiの各金属を用い、抵抗加熱及び電子ビーム加熱により各自独立に蒸発させた。各金属原料の蒸発量は水晶振動式膜厚モニタによつて計測し、成膜中一定の蒸発量を保持するように加熱源に対してフィードバック制御した。圧力勾配型アーク放電プラズマガン3にキャリアガス2として50~100scmのHeを導入し、直流バイアス電圧を印加することによりアーク放電を発生させた。放電電圧は100~120V、放電電流は50~100Aで制御した。

【0048】このアーク放電で生成した高密度プラズマ(プラズマ密度>10<sup>12</sup>cm<sup>-3</sup>)をプラズマ制御用磁場発生源6により生じた50~300ガウス程度の磁場によつて真空容器1内に導いた。この状態で、ガス導入管10より反応ガス11として酸素を200~300scm導入することにより、真空容器1内に高密度の酸素プラズマ及び酸素の活性種を生成した。

【0049】上記酸素活性種の存在下で、ヒーター9により500~550°C程度に加熱された基体8上に薄膜作製を行つた。Pb, Zr, Tiの各蒸発量は、最終的な厚膜の組成がシード層と同じ(Zr/Ti=53/47)になるように調節した。

【0050】イオンプレーティング法によるPZT厚膜の形成における成膜速度は3μm/h以上と高速で、膜厚は約2μmだった。図5の(a)にこのようにして得られた厚膜のX線回折の結果を示す。シード層と同様に(100)面に優先配向したペロブスカイト型PZTであることが確認できた。比較としてシード層を用いずPt上に直接成膜したPZT厚膜のX線回折パターンを図5の(b)に示すが、こちらは特に優先配向は観測されず、ランダムな配向にとどまっていることがわかつた。

【0051】このように、優先配向シード層を用いることにより、その上に成膜したPZT厚膜(膜厚:2μm)の結晶配向性を制御できることを確認した。シード層とPZT厚膜との界面について断面FE-SEM観察によつて膜構造を評価したところ、図6に示すように両

者の界面は明瞭なコントラストを示さず、ほぼシームレスに接合していることが明らかになつた。

【0052】次に、得られたPZT膜にPt上部電極を形成したキャパシタセルに対して、強誘電体及び圧電体特性の測定を行い、シード層の効果について調べた。比較として、シード層無しでPt上に同じに成膜したPZT厚膜の特性評価も行つた。まず、強誘電体特性の評価結果から述べる。

【0053】図7はPZTキャパシタセル(圧膜)のP-Eヒステリシス曲線を示す図である。シード層の有無にかかわらず、非常に良く飽和したP-Eヒステリシス曲線が観測された。ただし、シード層上に成膜したPZT厚膜の方が飽和分極及び残留分極が大きくなつてゐる。これは(100)優先配向膜化によって、自発分極ドメインの方向がランダム配向のものよりも揃つたためと考えられる。

【0054】図8は上記キャパシタセルの圧電変位曲線を示す図であり、(a)は(100)優先配向、(b)は無配向である。こちらもシード層の有無にかかわらず、良好なバタフライ形の変位曲線が観測され、得られたPZT厚膜が高い圧電特性を有していることを示している。圧電変位に対しても、シード層上に成膜した(100)優先配向膜の方が大きく変位していることがわかる。これも優先配向によってドメインの方向が揃つたためと考えられる。

【0055】(100)優先配向膜に対してベンディングモデルによつて圧電定数を算出したところ、横効果圧電定数d<sub>31</sub>=-110pm/Vという値が得られた。この値はバルクセラミクスPZTの定数にはほぼ匹敵し、PZT厚膜としては非常に良好な特性を示した。

【0056】このように、本実施例の方法により、強誘電体特性及び圧電特性に優れた(100)優先配向したPZT厚膜を作製できることがわかつた。すなわち、膜厚が1μm以上の比較的厚い膜でも優先的な結晶配向を制御可能な1軸優先配向性の強誘電体薄膜を製造可能なことがわかつた。

【0057】《実施例2》実施例1と同じCSD原料を用いて、実施例1と同様のプロセスによりPZT(zr/Ti=53/47)シード層を基体(Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si)上に形成した。ただし、CSD溶媒を除去するための仮焼を実施例1の温度(450°C)よりも高い510°Cで行うことにより、(111)面に優先配向した膜厚100nmのPZTシード層を得た。

【0058】図9は上記優先配向したPZTシード層(膜厚:100nm)のX線回折パターンを示す図である。

【0059】次に、上記のシード層上に、実施例1と同様の条件で、アーク放電イオンプレーティング法によつて膜厚約2μmのPZT厚膜を成膜した。得られたPZT厚膜に対してのX線回折の結果を図10の(a)に示

す。比較として、同図の(b)にシード層を用いずに直接Pt上に成膜した場合を示す。シード層と同様に(111)優先配向したペロブスカイト型PZTであることがわかった。実施例1と同様に、(111)優先配向PZT厚膜もシード層とほぼシームレスに接合していることが、FE-SEM観察の結果からわかった。

【0060】強誘電特性及び圧電特性をランダム配向の試料と比較しながら評価したところ、図11のP-Eヒステリシス曲線及び図12の圧電変位曲線に示すように、強誘電特性及び圧電特性ともにシード層上に成膜した(111)優先配向PZT厚膜のほうが優れた特性を示した。特に(111)優先配向膜の場合、飽和分極及び残留分極がランダム配向のものよりも顕著に大きくなつた。これは、 $Z_r/T_i = 53/47$ 組成のPZT厚膜の自発分極方向である<111>方向に優先配向した結果であると考えられる。

【0061】また、実施例1と同様のモデルを用いて圧電定数を算出したところ、横効果圧電定数 $d_{31} = -75 \text{ pm/V}$ という値が得られた。この値は実施例1の値よりも小さく、圧電特性に対しては本実施例の組成のPZT厚膜では、(100)優先配向のほうが(111)優先配向のほうより有利である結果となつた。しかしながら、前述のように(111)優先配向PZT厚膜の残留分極は極めて大きく、自発分極の温度変化を利用した焦電デバイスへの応用が有効であると考えられる。

【0062】このように、本実施例の方法においても、上述の実施例と同様強誘電体特性及び圧電特性に優れた(111)優先配向したPZT厚膜を作製できる。すなわち、本発明においては、次のような作用が得られる。

【0063】① CSD法による優先配向シード層形成、それに続くアーク放電反応性イオンプレーティング法による厚膜形成という簡単なプロセスで、強誘電体厚膜の結晶配向性を(100)もしくは(111)の二つの優先配向に制御できる。この結果得られる優先配向した強誘電体薄膜は、従来のランダム配向の薄膜に比べて優れた強誘電性並びに圧電性を有する。膜組成にもよるが、一般的に(100)優先配向膜は圧電特性に優れ、(111)優先配向膜は強誘電特性及び焦電特性に優れている傾向にある。本発明では同一組成の強誘電体薄膜を成膜する場合でも、適用するデバイスの目的に応じて、その優先的結晶配向を(100)と(111)の間で自由に制御することが可能である。

【0064】② (111)面に優先配向した多結晶Pt層があれば、その上に(100)及び(111)に優先配向した強誘電体酸化物の薄膜を形成することが可能である。従来のドライプロセス(MBE、スパッタリング、CVD等)のように、エピタキシャル基板を特別に用意しなくても良い。このため、熱酸化膜付のSiウェハ、ガラス、各種金属等幅広い材料を基体として使用することができる。その結果、デバイス設計の自由度が従

来法よりも格段に大きい。

【0065】③ 従来法では、膜厚が厚くなるにつれて下地の影響が薄れ、優先的な結晶配向を維持できるのは膜厚が1μm以下の薄膜に限られていた。本発明では、シード層の優先配向がイオンプレーティング法による成膜完了時まで維持され、膜厚が1μm以上の比較的厚い膜(厚膜)でも優先的な結晶配向を制御することが可能である。実施例においては、膜厚2μmの厚膜の結果を示したが、10μm膜厚でも優先配向した強誘電体酸化物厚膜を作製可能である。同厚膜は優先配向構造のために分極軸を揃えるためのポーリング処理が不要になり、デバイス作製プロセスを簡便化することが可能となる。

【0066】④ シード層と薄膜の組成を同一にすることができるので、膜構造全体としての比誘電率や強誘電特性を損なうことがない。更に、同一組成であるためにシード層と薄膜との界面が原子レベルではほぼシームレスに接合し、機械的な強度にも非常に優れている。

【0067】⑤ シード層形成と薄膜形成とを一貫して行う必要がない。大気中で形成されたシード層を用いても、アーク放電による高密度プラズマによってシード層表面が清浄化・活性化され、上述のシームレスな薄膜成長を行いながら、シード層の優先配向も保持される。これは、MBE、スパッタリング、CVD法による配向制御の際に厳密な雰囲気制御が必要なことと好対照である。

【0068】なお、本発明を利用可能な製品範囲としては、圧電トランスあるいは圧電インパーカー、微小ミラーあるいはレンズ駆動型の光スイッチ、光シャッター、光変調器等、またインクジェット型プリンターヘッドの駆動源がある。

【0069】また、振動ジャイロ、加速度センサ、赤外線(熱)センサ、光センサ、超音波センサ等の各種センサ、あるいは超音波モータ、超音波アクチュエータ、更に光スキャナ、導波路型光スイッチ、光シャッター、光変調器や、印画紙書き込み用微小光源ユニット等がある。

#### 【0070】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、次のような効果が得られる。

【0071】(1) 簡便なプロセスで、膜厚が1μm以上の比較的厚い膜でも優先的な結晶配向を制御可能な強誘電体薄膜得ることができる。この優先配向した強誘電体薄膜は、従来のランダム配向の薄膜に比べて優れた強誘電性並びに圧電性を有し、また焦電特性にも優れている。

【0072】(2) (111)面に優先配向した多結晶Pt層があれば、その上に(100)及び(111)に優先配向した強誘電体酸化物の薄膜を形成することが可能である。従来のドライプロセス(MBE、スパッタリング、CVD等)のように、エピタキシャル基板を特別

11

に用意しなくても良い。このため、熱酸化膜付のSiウエハ、ガラス、各種金属等幅広い材料を基体として使用することができる。その結果、デバイス設計の自由度が従来法よりも格段に大きい。

【0073】(3) 従来法では、膜厚が厚くなるにつれて下地の影響が薄れ、優先的な結晶配向を維持できるのは膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄膜に限られていた。本発明では、シード層の優先配向がイオンプレーティング法による成膜完了時まで維持され、膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の比較的厚い膜(厚膜)でも優先的な結晶配向を制御することが可能であり、膜厚 $2\text{ }\mu\text{m}$ の厚膜から $10\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚でも優先配向した強誘電体酸化物厚膜を作製可能である。同厚膜は優先配向構造のために分極軸を揃えるためのポーリング処理が不要になり、デバイス作製プロセスを簡便化することが可能となる。

【0074】(4) シード層と薄膜の組成を同一にすることができるので、膜構造全体としての比誘電率や強誘電特性を損なうことがない。更に、同一組成であるためにシード層と薄膜との界面が原子レベルでほぼシームレスに接合し、機械的な強度にも非常に優れている。

【0075】(5) シード層形成と薄膜形成とを一貫して行う必要がない。大気中で形成されたシード層を用いても、アーク放電による高密度プラズマによってシード層表面が清浄化・活性化され、上述のシームレスな薄膜成長を行なながら、シード層の優先配向も保持される。これは、MBE、スパッタリング、CVD法による配向制御の際に厳密な雰囲気制御が必要なことと好対照である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 反応性アーク放電イオンプレーティング装置の構成を示す模式図

【図2】 本発明に係る強誘電体薄膜の構造を示す断面図

【図3】 科学溶液堆積法によるシード層形成プロセスを示す流れ図

【図4】 実施例1のPZTシード層のX線回折パターンを示す図

12

【図5】 実施例1のPZT厚膜のX線回折パターンを示す図

【図6】 シード層上に成膜したPZT厚膜の断面FE-SEM像を示す図

【図7】 実施例1のPZT厚膜のP-Eヒステリシス曲線を示す図

【図8】 実施例1のPZT厚膜の圧電変位曲線を示す図

10 【図9】 実施例2のPZTシード層のX線回折パターンを示す図

【図10】 実施例2のPZT厚膜のX線回折パターンを示す図

【図11】 実施例2のPZT厚膜のP-Eヒステリシス曲線を示す図

【図12】 実施例2のPZT厚膜の圧電変位曲線を示す図

【図13】 従来の強誘電体薄膜の構造を示す断面図

【符号の説明】

1 真空容器

2 キャリアガス

3 圧力勾配型アーク放電プラズマガン

4 プラズマガン中間電極

5 プラズマガン陽極

6 プラズマ制御用磁場発生源

7 蒸発源

8 基体

9 基板加熱用ヒーター

10 ガス導入管

11 反応ガス

12 シャッター

101 Si基板

102 SiO<sub>2</sub>層

103 Ti電極層

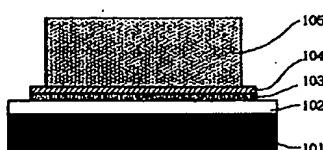
104 Pt電極層

105 強誘電体薄膜層

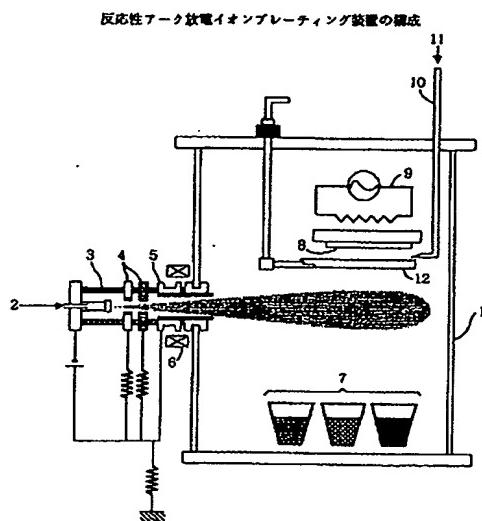
106 強誘電体シード層

【図13】

従来の強誘電体薄膜の構造

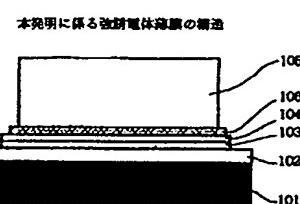


【図1】



- 1: 真空容器(真空槽)  
 2: キャリアガス  
 3: 圧力勾配型アーカ放電プラズマガン(URガン)  
 4: プラズマガン中間電極  
 5: プラズマガン陰極  
 6: プラズマ射出用磁場発生器  
 7: 基板  
 8: 基板加熱用ヒーター  
 9: ガス導入管  
 10: 反応ガス  
 11: シャッター  
 12: ジャッター

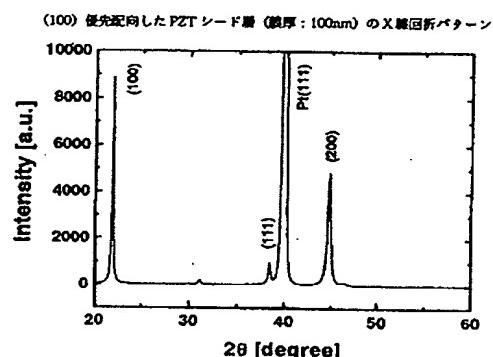
【図2】



本発明に係る絶縁電体薄膜の構造

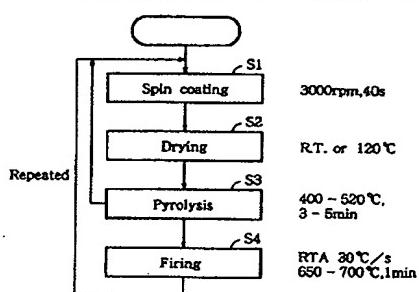
- 101: Si基板  
 102: SiO<sub>2</sub>層  
 103: PZT膜層  
 104: Pt電極層  
 105: 絶縁電体薄膜層  
 106: 絶縁電体シード層

【図4】

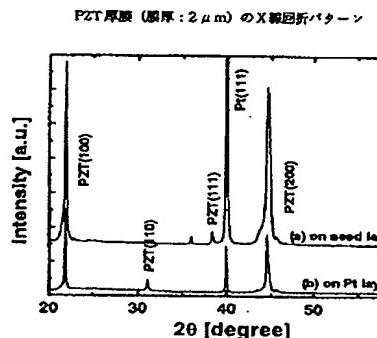


【図3】

化学浴放塗覆法(CSD法)によるシード層形成プロセス



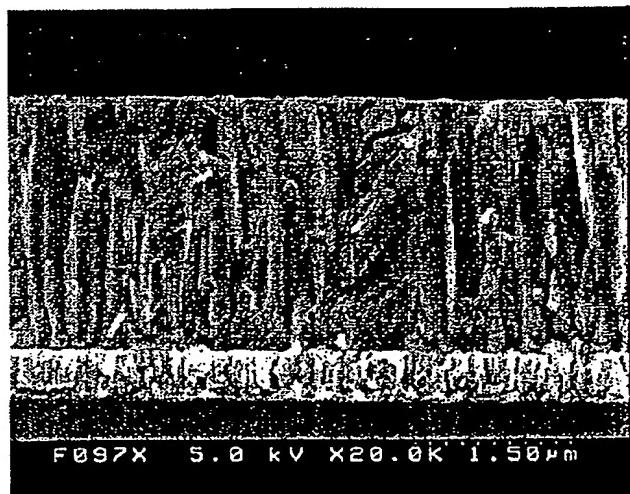
【図5】



BEST AVAILABLE COPY

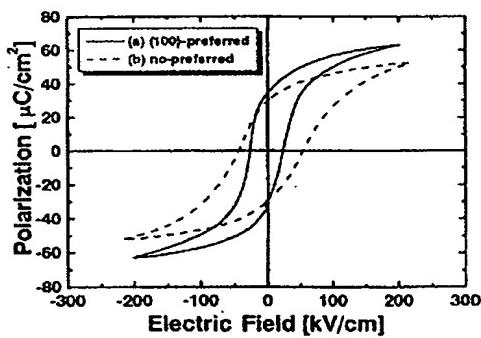
【図6】

シード層上に成膜したPZT厚膜のFE-SEM像



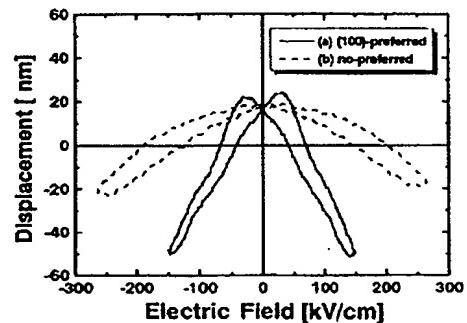
【図7】

PZT厚膜(膜厚:2μm)のP-Eヒステリシス曲線



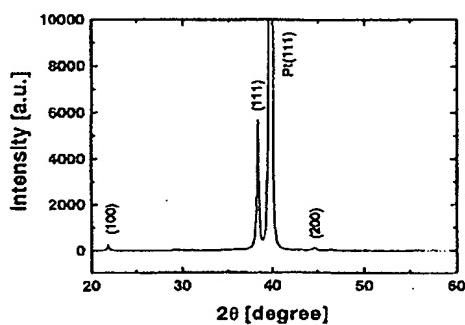
【図8】

PZT厚膜(膜厚:2μm)の圧電変位曲線



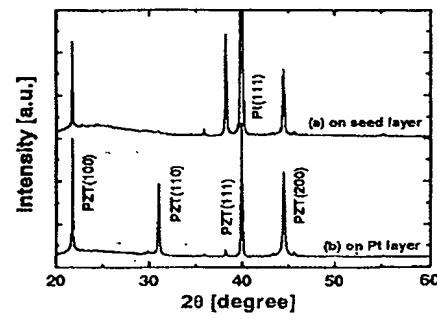
【図9】

(111)優先配向したPZTシード層(膜厚:100nm)のX線回折パターン

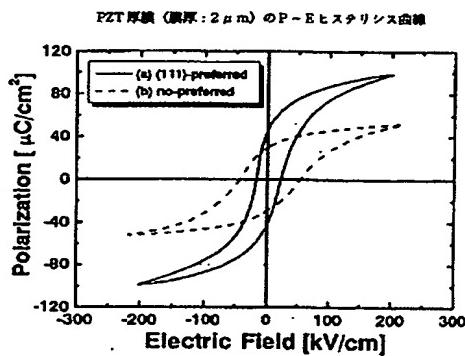


【図10】

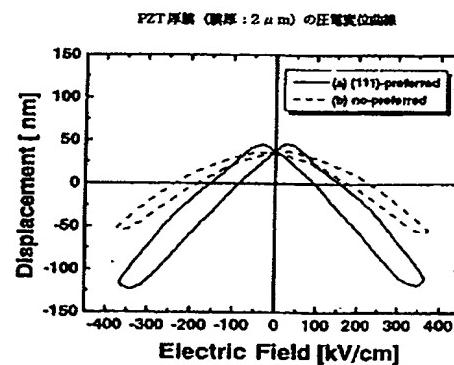
PZT厚膜(膜厚:2μm)のX線回折パターン



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
H 01 L 21/316  
27/105  
41/08  
41/18  
41/187

識別記号

F I  
H 01 L 21/316 X  
27/10 4 4 4 C  
41/08 D  
41/18 1 0 1 D  
41/187 1 0 1 Z

テマコード(参考)

(72)発明者 安田 喜昭  
東京都目黒区中目黒2丁目9番13号 スタ  
ンレー電気株式会社内

(72)発明者 赤松 雅洋  
東京都目黒区中目黒2丁目9番13号 スタ  
ンレー電気株式会社内

(72)発明者 谷 雅直  
東京都目黒区中目黒2丁目9番13号 スタ  
ンレー電気株式会社内

F ターム(参考) 4G077 AA03 BC41 DA15 EF01 HA06  
SA04 SB05  
4K029 AA06 BA43 BB02 BD01 CA03  
DD06 EA01 FA07  
5F058 BA11 BD05 BF18 BF46 BH01  
5F083 FR01 JA15 JA38 JA39 PR22  
PR23 PR33 PR34